

POWERED BY **Dialog**

Ferroelectric ceramic material for use as actuator - combining large piezoelectric strain constant value with high mechanical quality factor value

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD; MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

Inventors: HIRAI N; MASE H; USHIDA Y

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 344978	A	19891206	EP 89305332	A	19890525	198949	B
JP 1298060	A	19891201	JP 88129797	A	19880527	199003	
JP 1298061	A	19891201	JP 88129789	A	19880527	199003	
US 4940681	A	19900710	US 89356135	A	19890524	199030	
CN 1039330	A	19900131				199044	
EP 344978	B1	19921223	EP 89305332	A	19890525	199252	
DE 68903997	E	19930204	DE 603997	A	19890525	199306	
			EP 89305332	A	19890525		
CA 1335933	C	19950620	CA 600774	A	19890526	199532	
JP 2567914	B2	19961225	JP 88129798	A	19880527	199705	
JP 2567913	B2	19961225	JP 88129797	A	19880527	199705	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 88129798 A (19880527); JP 88129797 A (19880527); JP 88129789 A (19880527)

Cited Patents: A3...9115; FR 1604356; No search report pub.; US 3956150

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 344978	A	E	14		
EP 344978	B1	E	19	C04B-035/49	
DE 68903997	E			C04B-035/49	Based on patent EP 344978
JP 2567914	B2		5	C04B-035/49	Previous Publ. patent JP 1298061
JP 2567913	B2		5	C04B-035/49	Previous Publ. patent JP 1298060
CA 1335933	C			H01L-041/187	

Abstract:

EP 344978 A

A ferroelectric ceramic material which is a Perovskite solid soln. comprises a solid soln. of a series having the formula

PbM(Mg $1/3$ Nb $1/3$)O 3 -PbTiO 3 -PhZrO 3 (I)

where M is Ba or Sr. MnO 2 is also incorporated into the solid soln. in one embodiment. The novelty is that metal ions of oxides selected from a groups (Group A) comprising La 2 O 3 , Bi 2 O 3 and Nd 2 O 3 are incorporated into the solid soln. to enter A sites of the crystals in addn. to metal ions of oxides from a group (group B) comprising NiO, Fe 2 O 3 , SnO 2 and Ta 2 O 5 (as well as ZnO in one embodiment) being incorporated into the solid soln. to enter (II) sites of the crystals.

USE/ADVANTAGE - As an actuator (claimed) such as an ultrasonic. A large piezoelectric strain constant (d) and mechanical quality factor (Qm) are obtd. in the same material.

0/0

EP 344978 B

A ferroelectric ceramic material which is a Perovskite solid solution which comprises a solid solution of formula



wherein M is Ba or Sr, $x+y+z$ is 1, a is from 0 to 0.10, x is from 0.05 to 0.70, y is from 0.25 to 0.50 and z is from 0.005 to 0.70, and which Perovskite solid solution further contains at least one oxide selected from La 2 O 3 , Bi 2 O 3 and Nd 2 O 3 as group A oxide and at least one oxide selected from NiO, Fe 2 O 3 , SnO 2 and Ta 2 O 5 as group B oxide, with the proviso that NiO or Fe 2 O 3 is necessarily contained. (Dwg. 0/0)

US 4940681 A

Ferroelectric ceramic material, which is a Perovskite solid soln. (I), comprises a solid soln. of formula Pb $1-a$ Ma(Mg $1/3$ Nb $2/3$) x TiyZrzO 3 (where M is Ba or Sr, $x+y+z$ is 1, a is from 0-0.10, x is from 0.05-0.70, y is from 0.25-0.50, and z is from 0.05-0.70, contg. in the soln. at least one oxide selected from Gp.A viz. La 2 O 3 , Bi 2 O 3 and Nd 2 O 3 , and at least one oxide selected from Gp.B viz. NiO, Fe 2 O 3 , SnO 2 and Ta 2 O 5 , provided that NiO or Fe 2 O 3 is necessarily contained. The metal ions of the oxide selected from Gp.B are present in soln. (I) in such amt. that N is greater than or equal to 0.5 and less than or equal to 5.0.

USE/ADVANTAGE - New material has a large piezoelectric strain constant d and an excellent mechanical quality factor Qm and, consequently, is suitable for use in actuators. (7pp)t

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8093243

⑫ 公開特許公報(A) 平1-298060

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)12月1日

C 04 B 35/49

H 01 B 3/12

H 01 L 41/18

3 1 3

1 0 1

R-7412-4 G

6969-5 G

7342-5 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 強誘電性セラミックス

⑰ 特 願 昭63-129797

⑱ 出 願 昭63(1988)5月27日

⑫ 発 明 者 牛 田 善 久 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑫ 発 明 者 平 井 伸 樹 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑫ 発 明 者 間 瀬 比 呂 志 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑱ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

口月 糸田 温

B群(NiO、Fe₂O₃、SnO₂、La₂O₃)

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系強誘電性セラミックスに関し、さらに詳しくは、大きな圧電定数dを有する $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系強誘電性セラミックスに関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

従来、強誘電性セラミックスからなる圧電材料は、圧電フィルタ、圧電トランス、超音波振動子あるいは圧電プザーなどの種々の用途に利用されている。これらの用途に用いられている最も代表的な強誘電性セラミックスとしては、 $PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系固溶体が知られている。また、さらに圧電特性を改良した $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系固溶体(特公昭42-9716号公報など)ならびにこれらの固溶体にBaTiO₃、SrTiO₃また

1. 発明の名称

強 誘 電 性 セ ラ ミ ッ ク ス

2. 特許請求の範囲

$Pb_{1-a}M_a(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO_3$ [ただし、MはBaまたはSrであり、 $x+y+z=1$]で表わされ、

$$a = 0 \sim 0.10$$

$$x = 0.05 \sim 0.70$$

$$y = 0.25 \sim 0.50$$

$$z = 0.05 \sim 0.70$$

であるペロブスカイト型固溶体に対し、下記のA群から選ばれた少なくとも1種以上の酸化物と、下記のB群から選ばれた少なくとも1種以上の酸化物(ただしNiOまたはFe₂O₃は必ず含有される)とをともに含有せしめてなるペロブスカイト型固溶体であることを特徴とする強誘電性セラミックス。

A群(La₂O₃、Bi₂O₃、Nd₂O₃)

は CaTiO_3 を含有させた強誘電性セラミックスなども知られている。

ところで、圧電材料をたとえば変位制御用アクチュエータとして用いることが検討されている。この場合、圧電セラミックスにより電気エネルギーを機械的エネルギーに変換し、この機械的エネルギーによって圧電セラミックス自体が変位する必要があるため、圧電セラミックスの圧電定数 d を大きくする必要がある。

一般に、圧電定数 d と、電気機械結合係数 K および比誘電率 ϵ との間には、

$$d \propto K \sqrt{\epsilon}$$

なる関係があり、圧電定数 d を大きくするためには、電気機械結合係数 K および／または比誘電率 ϵ を大きくしなければならない。

これまで、たとえば $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系固溶体ならびにこれらの固溶体に BaTiO_3 、 SrTiO_3 または CaTiO_3 を含有させた固溶体に、電気機械結合係数 K および／または比誘電率 ϵ を

d をより大きくできることを見出して、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような点に鑑みて完成されたものであって、電気機械結合係数 K および／または比誘電率 ϵ が大きく、したがって圧電定数 d が大きく、圧電特性に優れ、アクチュエータ等として用いて好適な強誘電性セラミックスを提供することを目的としている。

発明の概要

このような目的を達成するために、本発明に係る強誘電性セラミックスは、

$\text{Pb}_{1-a}\text{M}_a(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$ [ただし、 M は Ba または Sr であり、 $x + y + z = 1$] で表わされ、

$$a = 0 \sim 0.10$$

$$x = 0.05 \sim 0.70$$

$$y = 0.25 \sim 0.50$$

$$z = 0.05 \sim 0.70$$

であるペロブスカイト型固溶体に対し、下記の A

大きくすることによって、圧電定数 d を大きくする目的で、さらに各種酸化物を含有させた材料がいくつか提案されているが、圧電定数 d の大きさは必ずしも満足いくレベルではない。たとえばこれら固溶体に NiO をさらに含有させた場合、 NiO 含有量の増加とともに圧電定数 d が向上するが、限度を越して NiO を含有させると、圧電定数 d は低下してしまう。これは、これら固溶体において、 Ni イオンが ABO_3 で表わされるペロブスカイト型結品の B サイトに選択的に入るため、限度を越して NiO を含有させると、A サイトのイオンが不足し、ついには一部の NiO がペロブスカイト結晶に取り込まれなくなるためと考えられる。

本発明者らは、このような知見に基づき、 Ni イオンのような B サイトに入る金属イオンに加え、A サイトに入る金属イオンを併せて含有させることにより、これらの酸化物をすべてペロブスカイト結晶中に取り込ませた場合、B サイトに入る金属イオンのみを含有させた場合に比べ、圧電定数

群から選ばれた少なくとも 1 種以上の酸化物と、下記の B 群から選ばれた少なくとも 1 種以上の酸化物（ただし NiO または Fe_2O_3 は必ず含有される）とをともに含有せしめてなるペロブスカイト型固溶体であることを特徴としている。

A 群 (La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Nd_2O_3)

B 群 (NiO 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5)

このような本発明に係る強誘電性セラミックスは、 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型結晶における A、B 両サイトに上記のような金属酸化物の金属イオンをそれぞれ含有させるようにしたため、圧電定数 d が、従来既知の強誘電性セラミックスと比較して大幅に向上している。したがって、本発明に係る強誘電性セラミックスは、アクチュエータ等の用途に用いた場合に優れた特性を示す。

発明の具体的説明

以下本発明に係る強誘電性セラミックスについて具体的に説明する。

本発明に係る強誘電性セラミックスは、

$Pb_{1-a}M_a(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO_3$ [ただし、MはBaまたはSrであり、 $x+y+z=1$]で表わされ、a、x、y、zが下記の範囲にあり、

$a = 0 \sim 0.10$ 、好ましくは0.01~0.07

$x = 0.05 \sim 0.70$ 、好ましくは0.10~0.60

$y = 0.25 \sim 0.50$ 、好ましくは0.30~0.45

$z = 0.05 \sim 0.70$ 、好ましくは0.10~0.60

このペロブスカイト型固溶体に対し、下記のA群から選ばれた少なくとも1種以上の酸化物と、下記のB群から選ばれた少なくとも1種以上の酸化物(ただしNiOまたは Fe_2O_3 は必ず含有される)とをともに含有せしめてなるペロブスカイト型固溶体である。

A群(La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Nd_2O_3)

B群(NiO、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5)

本発明に係る強誘電性セラミックスを構成するペロブスカイト型結晶を ABO_3 で表わした場合、本発明では、AサイトにはA群から選ばれた少なくとも1種以上の金属酸化物が下記のような金属

イオンの形態で入っており、BサイトにはB群から選ばれた少なくとも1種以上の金属酸化物(ただしNiOまたは Fe_2O_3 は必ず含有される)が下記のような金属イオンの形態で入っている。

A群(La^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Nd^{3+})

B群(Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ta^{5+})

ここで、上記の $Pb_{1-a}M_a(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO_3$ [ただし、MはBaまたはSr]なる固溶体に対し、A群の金属イオンは該固溶体中のPbおよびM(MはBaまたはSr)の合計原子当量100原子当量に対し、0.5~5.0原子当量の量で存在していることが望ましく、この範囲で圧電定数dの向上効果が特に著しい。また、B群の金属イオンは0.5~5.0(ただし、 $N = \sum_{j=1}^j n_{Bj} \times B_j / \sum_{i=1}^i n_{Ai} \times A_i$; n_{Ai} 、 n_{Bj} は各々、A群、B群の金属イオンの原子価を表わし、 x_{Ai} 、 x_{Bj} は各々、A群、B群の金属イオンの原子当量を表わす)となる量で存在していることが望ましく、この範囲で圧電定数dの向上効果が特に著しい。

このような本発明の組成を有した強誘電性セラミックスは、焼結した際に各金属酸化物成分を提供しうるような金属化合物たとえば金属酸化物あるいは金属塩などを粉末状で用い、これを焼結することにより製造することができる。これらの粉末状の金属化合物の製法は、特に限定されるものではなく、液相法、固相法など種々の公知の方法を用いることができる。たとえば、液相法においては沈澱法、共沈法、アルコキシド法、ゾルゲル法などが適用でき、固相法においてはシュウ酸塩分解法、酸化物混合法などが適用できる。以上いずれかの方法で得られた粉末を800~1000℃で仮焼し、この仮焼体をボールミル粉砕したのち乾燥する。これを500~1500 kg/cm²の圧力でプレス成形し、1000~1300℃で焼成すれば、目的とする強誘電性セラミックスが得られる。

[実施例]

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、径方向振動の電気機械結合係数(K_D)、比誘電率(ϵ)および圧電定数(d_{31})の測定は電子材料工業会標準規格(ENAS)に定められた方法に従って行なった。

実施例1~6、比較例1~2

PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $MgCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、NiOおよび SnO_2 を表1に示す組成を有するような量比に秤量し、ボールミルにて粉砕混合した。得られた粉末を800~1000℃で1~2時間仮焼し、この仮焼体をボールミル粉砕したのち乾燥した。これを1000 kg/cm²の圧力で直径25mmの円板にプレス成形し、1050~1250℃で1~2時間焼成した。かくして得られた焼結体を厚さ0.5mmまで研磨したのち、両面に銀電極を塗布し、焼き付けた。さらに、シリコンオイル中で20~40KV/cmの直流電界を印加することにより分極処理を施したのち、12時間エージングした試料を電気特性の測定に供した。

結果を表1に示す。

表中、 a 、 x 、 y 、 z は式 $Pb_{1-a} Sr_a (Mg_{1/3} Nb_{2/3})_x Ti_y Zr_z O_3$ [$x+y+z=1$] の各係数を表わし、 p 、 q 、 r は Pb および Sr の合計原子当量100原子当量に対する各金属イオンの原子当量を表わす。また、 N は $N = \frac{\sum_{j=1}^j n_{Bj} x_{Bj}}{\sum_{i=1}^i n_{Ai} x_{Ai}}$ (n_{Ai} 、 n_{Bj} は各々、A群、B群の金属イオンの原子価を表わし、 x_{Ai} 、 x_{Bj} は各々、A群、B群の金属イオンの原子当量を表わす) で定義される値を表わす。

実施例1～6の結果より、比較例1の $Pb_{0.95} Sr_{0.05} (Mg_{1/3} Nb_{2/3})_{0.375} Ti_{0.375} Zr_{0.250} O_3$ なる組成を有する強誘電性セラミックス(1)、あるいはこの強誘電性セラミックス(1)にBサイトへ入る Ni^{2+} のみを加えた比較例2の強誘電性セラミックスと比較して、強誘電性セラミックス(1)にAサイトへ入る La^{3+} を含有させ、しかもBサイトへ入る Ni^{2+} および Sn^{4+} を併せて含有させた強誘電性セラミックスは、より大きな圧電定数 d_{31} を持つことがわかる。

組成を有するように所定量含有させた強誘電性セラミックスを実施例1と同様の方法で作製し、電気特性を測定した。

結果を表3に示す。

実施例18、比較例6

実施例1および比較例1で $SrCO_3$ の代わりに $BaCO_3$ を使用した以外は、実施例1および比較例1と同様の方法で強誘電性セラミックスを作製し、電気特性を測定した。

結果を表3に示す。

実施例7～14

PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $MgCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 $SrCO_3$ と、A群(La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Nd_2O_3)、B群(NiO 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5)から選ばれた各々少なくとも1種以上の酸化物とを、表2に示す組成を有するような量比に秤量し、ボールミルにて粉砕混合した。以下、実施例1と同様の方法で強誘電性セラミックスを作製し、電気特性を測定した。

結果を表2に示す。

これらの実施例からも、上記の強誘電性セラミックス(1)に上記A群、B群の金属イオンをともに含有させることにより、圧電定数 d_{31} が向上していることがわかる。

実施例15～17、比較例3～5

$Pb_{1-a} Sr_a (Mg_{1/3} Nb_{2/3})_x Ti_y Zr_z O_3$ [$x+y+z=1$] の各係数が実施例1～14とは異なる強誘電性セラミックスに La^{3+} 、 Ni^{2+} および Sn^{4+} を表3に示すような

表 1

	組				成				電 気 特 性		
	a	x	y	z	A群の金属イオン	B群の金属イオン		N	ϵ	K ρ	d ₃₁
					p	q	r			%	$\times 10^{-12}$ m/V
実施例 1	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	6640	64	376
" 2	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	—	0.67	6220	57	298
" 3	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 1.0	Ni ²⁺ 1.0	Sn ⁴⁺ 1.0	2.0	5960	65	351
" 4	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 1.0	Ni ²⁺ 0.5	Sn ⁴⁺ 1.0	1.67	5060	67	336
" 5	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 1.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	4.0	4430	66	303
" 6	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 0.5	Ni ²⁺ 0.5	Sn ⁴⁺ 0.5	2.0	4530	64	300
比較例 1	0.05	0.375	0.375	0.250	—	—	—	—	4100	61	267
" 2	0.05	0.375	0.375	0.250	—	Ni ²⁺ 2.0	—	—	4460	61	277

表 2

	組				成				電 気 特 性		
	a	x	y	z	A群の金属イオン	B群の金属イオン		N	ϵ	K ρ	d ₃₁
					p	q	r			%	$\times 10^{-12}$ m/V
実施例 7	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 1.71	Ta ⁵⁺ 1.71	2.0	7300	66	394
" 8	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 1.0	Ni ²⁺ 0.86	Ta ⁵⁺ 0.86	2.0	5630	65	339
" 9	0.05	0.375	0.375	0.250	Bi ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	5720	61	313
" 10	0.05	0.375	0.375	0.250	Bi ³⁺ 2.0	Fe ³⁺ 1.33	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	5660	62	319
" 11	0.05	0.375	0.375	0.250	Bi ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 1.71	Ta ⁵⁺ 1.71	2.0	6170	62	327
" 12	0.05	0.375	0.375	0.250	Nd ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	6790	62	346
" 13	0.05	0.375	0.375	0.250	Nd ³⁺ 1.0	Ni ²⁺ 1.0	Sn ⁴⁺ 1.0	2.0	5800	62	327
" 14	0.05	0.375	0.375	0.250	Nd ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 1.71	Ta ⁵⁺ 1.71	2.0	6400	57	296

表 3

	組				成			電 気 特 性			
	a	x	y	z	A群の金属イオン	B群の金属イオン		N	ϵ	K _D	d ₃₁
					p	q	r			%	$\times 10^{-12}$ m/V
実施例15	0.05	0.500	0.370	0.130	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	6800	60	346
比較例3	0.05	0.500	0.370	0.130	—	—	—	—	4690	56	262
実施例16	0.05	0.130	0.430	0.440	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	6220	62	340
比較例4	0.05	0.130	0.430	0.440	—	—	—	—	3870	59	250
実施例17	0.03	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 3.0	Ni ²⁺ 1.5	Sn ⁴⁺ 3.0	1.67	5930	63	341
比較例5	0.03	0.375	0.375	0.250	—	—	—	—	3480	59	240
実施例18	0.05	0.375	0.375	0.250	La ³⁺ 2.0	Ni ²⁺ 2.0	Sn ⁴⁺ 2.0	2.0	6410	64	353
比較例6	0.05	0.375	0.375	0.250	—	—	—	—	3830	62	259

発明の効果

以上の説明から明らかなように、本発明に係る強誘電性セラミックスは、 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型結晶におけるA、B両サイトに各々入り得る金属イオンを含有させ、これらの酸化物をすべてペロブスカイト結晶中に取り込ませたため、圧電定数dが、従来既知の強誘電性セラミックスと比較して大幅に向上している。したがって、本発明に係る強誘電性セラミックスは、アクチュエータ等の用途に用いた場合に優れた特性を示すことができる。